

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-268170

⑤Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

④③公開 平成2年(1990)11月1日

C 07 D 251/38

7822-4C

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全21頁)

⑤4発明の名称 トリアジン化合物及びその製造方法

②①特 願 平1-89801

②出 願 平 1 (1989) 4 月 11 日

⑦2 発 明 者 天 野 正 弘 山口県新南陽市千代田町12-1-208

⑫ 発 明 者 松 岡 信 吾 山口県新南陽市千代田町12-1-405

⑦発明者 木田 泰次 山口県下松市末武下61-36

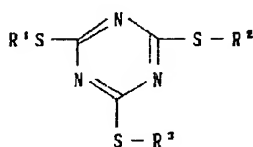
⑦出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称 トリアジン化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式 (I)



(1)

但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、

夫々同種又は異種のアルキル基、アリー

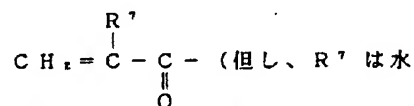
ル基又は $\text{-(CHCHS)-}_n\text{-R}^6$



但し、 R^4 及び R^5 は、

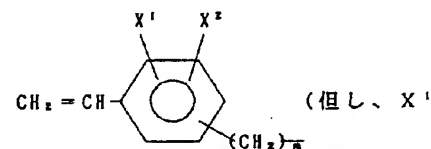
夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、

R^0 は、



素原子又はメチル基である。)

又は



及び X^2 は夫々同種又は異種の酸素原子、ハロゲン原子又はアルキルチオ基であり、 m は 0 以上の整数である。)

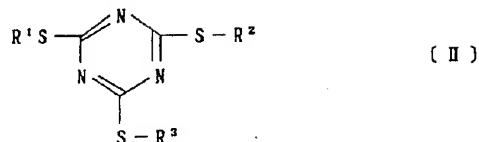
であり、 n は 0 以上の整数である。

であり、これら $R^1 \sim R^2$ のうち少なくとも

1つは $\text{-(}\underset{\text{R}^4}{\text{CH}}\underset{\text{R}^5}{\text{CHS}}\text{)-}_n\text{R}^6$ である。

で示されるトリアジン化合物。

(2) 一般式 (II)



但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、
夫々同種又は異種のアルキル基、アリー
ル基又は $\text{-(CH(R}^4\text{)CH(R}^5\text{)S)-}_n\text{M}^1$

但し、 R^4 及び R^5 は、夫々同種又は
異種の水素原子又はアルキル基であり、
 M^1 は水素原子又はアルカリ金属であ
り、 n は 0 以上の整数である。

であり、これら $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少くとも
1 つは $\text{-(CH(R}^4\text{)CH(R}^5\text{)S)-}_n\text{M}^1$ である。

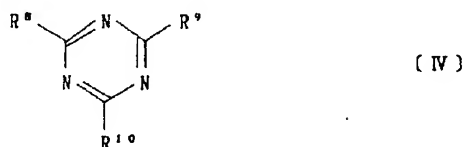
で示される化合物と

ハロゲン原子、又はアルキルチオ基であ
り、 m は 0 以上の整数である。）

であり、 n は 0 以上の整数である。

で示される化合物とを反応させることを特徴と
する特許請求の範囲第(1)項記載のトリアジン化
合物の製造方法。

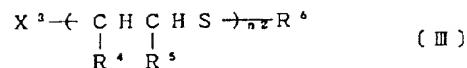
(3) 一般式 (IV)



但し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、
夫々同種又は異種の水素原子、アルキ
ルチオ基、アリールチオ基又は
 $\text{-(S-CH(R}^4\text{)-CH(R}^5\text{))-}_n\text{X}^4$

但し、 R^4 及び R^5 は、

一般式 (III)



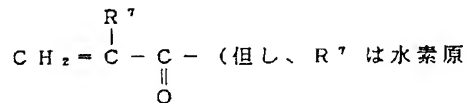
但し、 X^2 は、

ハロゲン原子であり、

R^4 及び R^5 は、

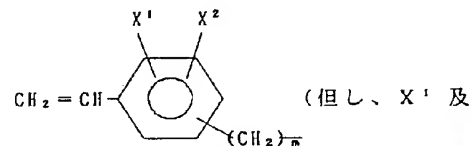
夫々同種又は異種の水素原子又はアルキ
ル基であり、

R^6 は、



子又はメチル基である。）

又は



び X^2 は夫々同種又は異種の水素原子、

夫々同種又は異種の水素原子又はア
ルキル基であり、

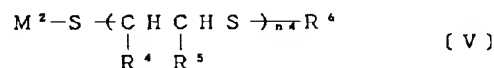
X^4 は、ハロゲン原子であり、 n は 0
以上の整数である。

であり、これら $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ のうち少くとも
1 つは $\text{-(S-CH(R}^4\text{)-CH(R}^5\text{))-}_n\text{X}^4$ である。



で示される化合物と、

一般式 (V)



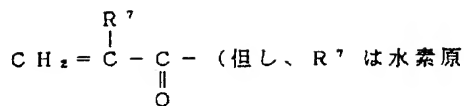
但し、 M^2 は、

水素原子又はアルカリ金属であり、

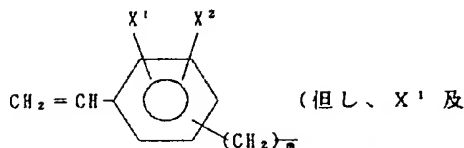
R^4 及び R^5 は、

夫々同種又は異種の水素原子又はアルキ
ル基であり、

R⁶ は、



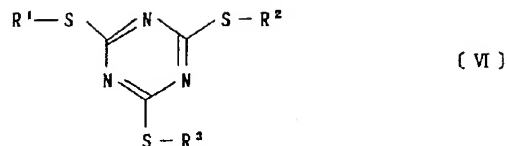
又は



であり、n は 0 以上の整数である。

で示される化合物とを反応させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のトリアジン化合物の製造方法。

(4) 一般式 (VI)



但し、R¹、R² 及び R³ は、

夫々同種又は異種のアルキル基、アリール基又は $\text{-(CH(R}^4\text{)CH(R}^5\text{)S)-}_n\text{H}$

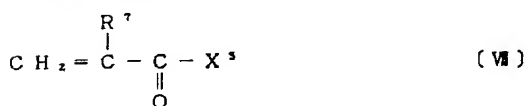
但し、R⁴ 及び R⁵ は、

夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、n は 0 以上の整数である。

であり、これら R¹ ~ R³ の少くとも 1 つは $\text{-(CH(R}^4\text{)CH(R}^5\text{)S)-}_n\text{H}$ である。

で示される化合物と

一般式 (VII)



但し、X³ は水酸基、塩素原子又はアルコキシ基であり、R⁷ は水素原子又はメチル基である。

で示される化合物とを反応させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のトリアジン化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、特に光学材料を与える単量体として有用であり、その他、塗料、インク、接着剤、ゴムの加硫剤、感光性樹脂、架橋剤等に有用な新規トリアジン化合物及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

現在、広く用いられている光学材料としては、ジエチレングリコールビルアリアルカーボネートを

注型重合させた樹脂がある。しかし、この樹脂は屈折率 (n_d) が 1.50 であり、無機レンズに比べて小さく、無機レンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚及び曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。

この欠点を改良した高屈折率樹脂も種々提案されている。例えば、ポリカーボネート、ポリスルホン系の高屈折率樹脂が提案されている。これらの樹脂は屈折率が約 1.60 と高いものの、光透過率が低く、光学的均質性に欠け、また着色するなどの問題がある。

このため架橋性的高屈折率樹脂が種々提案されている。例えば、特開昭 61-28901 号公報などにフェニル基をハロゲン原子で置換したフェニルメタクリレートなどハロゲン原子を多数含んだ樹脂が提案されている。しかし、これらの樹脂は比重が大きくなり、耐候性も劣る。

また、特開昭 60-19771 号公報などに α-ナフチルメタクリレートを主成分とする高屈

折率樹脂用組成物が提案されている。これから得られる樹脂は高屈折率を有するものの、ナフチル基を有するために、耐候性が劣っている。

(発明が解決しようとする課題)

以上のような先行技術の下で、特に光学材料に好適に使用し得る樹脂、即ち高屈折率、良好な透明性、耐候性及び比重が小さいなどの諸性質のバランスのとれた樹脂が強く望まれている。

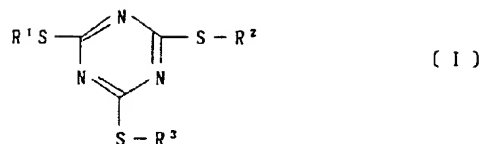
従って本発明が解決しようとする課題は、高屈折率で比重が小さく、透明性、硬度、耐候性等に優れた樹脂を与える単量体を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式で示されるトリアジン化合物を重合して得た重合体が上記の諸性質を具備した優れた樹脂であることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

下記式(1)



但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、

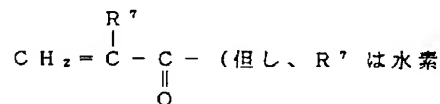
夫々同種又は異種のアルキル基、アリール



但し、 R^4 及び R^5 は、

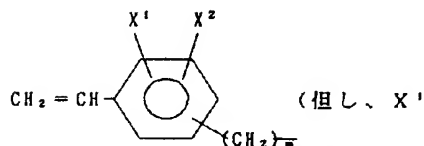
夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、

R^6 は、



原子又はメチル基である。)

又は



及び X^2 は夫々同種又は異種の水素原子、ハロゲン原子又はアルキルチオ基であり、 m は0以上の整数である。)

であり、これら $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも1つは $\text{---} \left(\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CHS} \\ | \quad | \\ \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \end{array} \right)_n \text{---} \text{R}^6$ である。

で示されるトリアジン化合物である。

前記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 で示されるアルキル基としては、炭素数に特に制限されないが、重合して得られる樹脂の屈折率の点から炭素数は1~5であることが好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

また、 R^1 、 R^2 及び R^3 で示されるアリール基としては炭素数に特に制限されるものではないが、一般には炭素数6~10の範囲であることが好ましい。具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。

さらに、前記一般式(1)中、 X^1 及び X^2 で示されるアルキルチオ基としては、炭素数に特に制限されないが、屈折率の点から炭素数は1~5であることが好ましい。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等を挙げることができる。

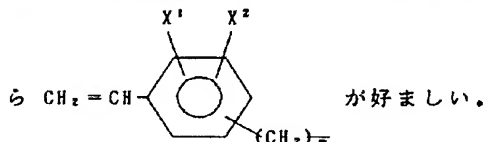
本発明の前記一般式(1)中、 X^1 及び X^2 で示されるハロゲン原子は塩素、臭素及びヨウ素の各ハロゲン原子であり、得られる樹脂の耐候性の点から塩素原子及び臭素原子が好ましい。本発明のトリアジン化合物中に含まれるハロゲン原子の数は、高屈折率で低比重の樹脂を得るためには0~3の範囲であることが好ましい。

前記一般式(1)中の m は0以上の整数であれ

ば良いが、 m が大きくなりすぎると屈折率を低下させる為、 m は0又は1が好ましい。

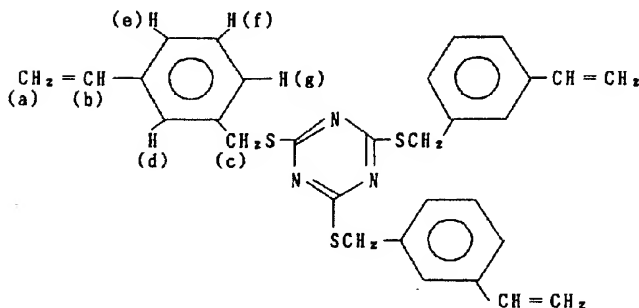
又前記一般式 (I) において、 n が大きい程分子当りのイオウ原子の含有率が増加し、重合して得られる樹脂の屈折率が增大する。しかしながら、 n を大きくしすぎると一般式 (I) の化合物の不飽和単量体との相溶性及び耐熱性がそこなわれるといった問題が生じてくる。このため n は0から4特に0から2を選択することが好ましい。

更に前記一般式 (I) 中の R^6 は屈折率の点か



本発明の前記一般式 (I) で示されるトリアジン化合物の構造は次の手段によって確認することができる。

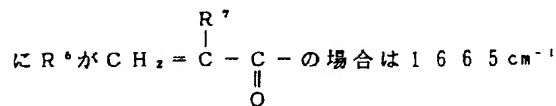
(i) 赤外吸収スペクトル (IR) を測定することにより、 $3150 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 付近に C-H 結合に基づく吸収、 $1650 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 付



すなわち、4.2 ppm にプロトン2個分に相当する一重線が認められ、ベンジル基のメチレン鎖(c)によるものと帰属できる。5.0～5.8 ppm にプロトン2個分に相当する四重線が認められ、エテニル基のメチレン(a)によるものと帰属できる。また、6.4～7.0 ppm にプロトン1個分に相当する四重線が認められ、エテニル基のメチン(b)によるものと帰属できる。又、7.0～7.5 ppm にプロトン4個分に相当する多重線が認められフェニル基に置換したプロトン(d)、(e)、(f)、(g)によるものと帰属できる。

(h) 元素分析によって炭素、水素、窒素、イオウ、

近に末端の不飽和炭化水素基に基づく吸収、更



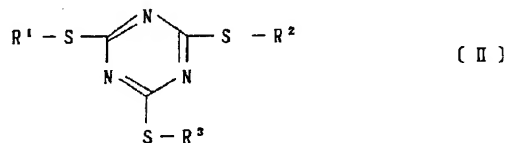
付近にチオエステル結合に基づくカルボニル基の強い吸収を観察することができる。

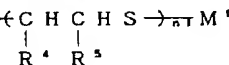
(ii) ^1H -核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR) を測定することにより前記一般式 (I) で示される本発明の化合物中に存在する水素原子の結合様式を知ることができる。前記一般式 (I) で示される化合物の ^1H -NMR (δ , ppm; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) の代表例として、2, 4, 6-トリス(m-エテニルベンジルチオ)トリアジンについて ^1H -NMR を第2図に示す。その解析結果を示すと次の通りである。

及びハロゲンの各重量%を求め、さらに認知された各元素の重量%の和を100から減じることによって酸素の重量%を算出することができ、従って該化合物の組成式を決定することができる。

本発明の前記一般式 (I) で示される化合物の製造方法は特に限定されるものではない。具体例は後述する実施例に詳述するが代表的な製造方法を記述すれば以下の様になる。

(i) 一般式 (II)



但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、
夫々同種又は異種のアシル基、アリール基又は $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{S}-$  M^1

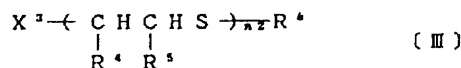
但し、 R^4 及び R^5 は、夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、 M^1 は水素原子又はアルカリ金属であり、 $n1$ は 0 以上の整数である。

であり、これら $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_m-$ である。



で示される化合物と

一般式 (III)



但し、 X^2 は、

ハロゲン原子であり、

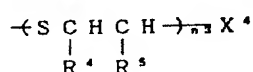
R^4 及び R^5 は、

夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、

R^6 は、

但し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、

夫々同種又は異種の水素原子、アルキルチオ基、アリールチオ基又は



但し、 R^4 及び R^5 は、

夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、

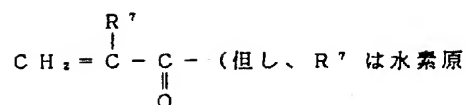
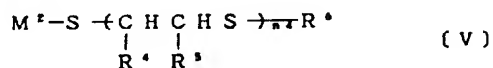
X^4 は、ハロゲン原子であり、 $n3$ は 0 以上の整数である。

であり、これら $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 1 つは $-(CH_2)_m-$ である。

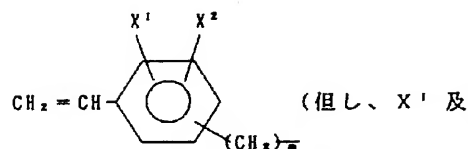


で示される化合物と、

一般式 (V)



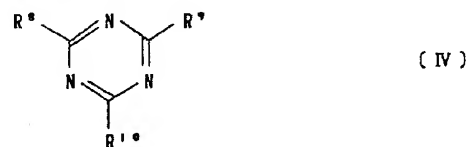
又は



であり、 $n2$ は 0 以上の整数である。

で示される化合物とを反応させる方法。

(ii) 一般式 (IV)



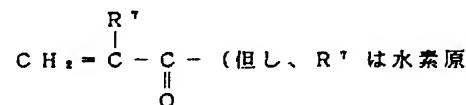
但し、 M^2 は、

水素原子又はアルカリ金属であり、

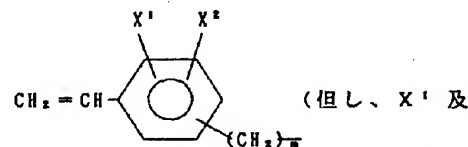
R^4 及び R^5 は、

夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、

R^6 は、



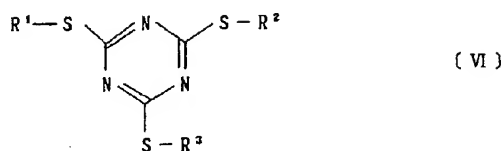
又は



であり、 $n4$ は 0 以上の整数である。

で示される化合物とを反応させる方法。

(iii) 一般式 (VI)



但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、

夫々同種又は異種のアルキル基、アリール基又は $-(\text{CH}(\text{R}^4)\text{CH}(\text{R}^5)\text{S})_n-\text{H}$

但し、 R^4 及び R^5 は、

夫々同種又は異種の水素原子又はアルキル基であり、 n は 0 以上の整数である。

であり、これら $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少くとも 1 つは $-(\text{CH}(\text{R}^4)\text{CH}(\text{R}^5)\text{S})_n-\text{H}$ である。

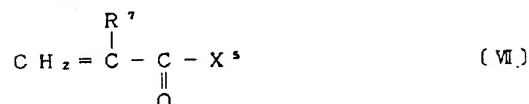
(III) で示される化合物を反応させる方法及び一般式 (IV) で示される化合物と一般式 (V) で示される化合物を反応させる方法。これらの方法は反応系から脱ハロゲン化水素又は脱ハロゲン化アルカリ金属させる方法である。

原料である前記一般式 (III) 及び (IV) 中、 X^3 及び X^4 で示されるハロゲン原子としては、塩素原子又は臭素原子が好適に採用される。また、前記一般式 (II)、(III)、(IV) 及び (V) 中、 $n_1 + n_2 = n$ であり、また $n_3 + n_4 = n$ である。

両化合物の仕込みモル比は必要に応じて適宜決定すれば良いが、通常等モル使用するのが一般的である。又、該反応において、 M^1 及び M^2 が水素原子の場合には、一般にハロゲン化水素を反応系から除く為、反応系内にハロゲン化水素捕捉剤として塩基を共存させることが好ましい。該ハロゲン化水素捕捉剤としての塩基は特に限定されず公知のものを使用することができる。一般に好適に使用される塩基として、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジ

で示される化合物と

一般式 (VII)



但し、 X^5 は水酸基、塩素原子又はアルコキシ基であり、 R^7 は水素原子又はメチル基である。

で示される化合物とをエステル化反応させる方法。

上記 (i)、(ii) 及び (iii) によって前記一般式 (I) で示されるトリアジン化合物を得ることができる。

原料となる前記一般式 (II)、(III)、(IV)、(V)、(VI) 及び (VII) で示される化合物は、如何なる方法で得られたものでも使用できる。

前記一般式 (I) で示される化合物を得る反応の具体例を例示すれば以下の通りである。

(a) 一般式 (II) で示される化合物と一般式

ン、テトラメチル尿素等があげられる。また、炭酸アルカリ金属、水酸化アルカリ金属等のアルカリ金属化合物を反応系内で反応させ、チオラートとし脱ハロゲン化アルカリ金属させても差しつかえない。

前記反応に際しては一般に、有機溶媒を用いるのが好ましい。該溶媒として好適に使用されるものを例示すれば、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類及び N、N'-ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の N、N'-ジアルキルアミド類等があげられる。

前記反応における温度は、原料の種類、溶媒の種類によって異なるが、一般には 0℃～溶媒を還流させる温度が好ましい。反応時間も原料の種類によって異なるが、通常 5 分から 40 時間、好ましくは 30 分から 24 時間の範囲から選べば十分である。また反応中においては攪拌を行うのが好ましい。

反応系から目的生成物、すなわち前記一般式

(I) で示される化合物を単離精製する方法は特に限定されず、公知の方法が採用できる。

(b) 一般式 (VI) で示される化合物と一般式 (VII) で示される化合物とをエステル化反応させる方法。すなわち一般式 (VI) の X^3 が水酸基の場合は脱水反応、 X^3 が塩素原子の場合は脱塩化水素反応、 X^3 がアルコキシ基の場合は脱アルコール反応させる方法である。反応条件は各方法によって異なり、脱水反応の場合には化合物のどちらか一方を過剰に使用し、触媒として酸を用いるのが好ましい。該触媒としては、硫酸、塩酸等の鉱酸、芳香族スルホン酸等の有機酸、あるいは、フッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸が挙げられる。また、該反応は平衡反応である為、副生する水を取り除くことが好ましい。水を取り除く方法は特に限定されず、公知の方法が採用される。反応温度、反応時間は原料の種類、溶媒の種類によって異なり、一般には、溶媒を還流させる温度で、30分～24時間が好ましい。反応系から目的物、すなわち前記一般式 (I) で示される化合

物を単離精製する方法は特に限定されず公知の方法が採用できる。

又、脱塩化水素反応の場合は、化合物は等モル使用し、副生する塩化水素を反応系から除く為、反応系内に塩化水素捕捉剤として塩基を共存させることが好ましい。

該塩化水素捕捉剤としての塩基は特に限定されず公知のものを使用することができる。一般に好適に使用される塩基としてトリメチルアミン、トリエチルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、テトラメチル尿素、炭酸ナトリウム等があげられる。該反応は有機溶媒を用いるのが好ましい。

反応温度、反応時間は原料の種類、溶媒の種類によって異なり、一般には-20～100℃で5分～12時間が好ましい。反応系から目的生成物すなわち前記一般式 (I) で示される化合物を単離精製する方法は特に限定されず公知の方法が採用できる。

脱アルコール反応の場合は、化合物のどちらか一方を過剰に使用し、触媒として酸又は塩基を用

いるのが好ましい。該酸触媒としては硫酸、p-トルエンスルホン酸等があげられ、塩基触媒としてはカリウム-*tert*-ブトキシド等のカリウムアルコキシド等があげられる。

また、該反応は平衡反応である為、副生するアルコールを反応系外に取り除くのが好ましい。前記反応は、一般に無溶媒で行われるが、原料が固体である場合は、副生するアルコールよりも沸点の高い溶媒を用いるのが好ましい。

反応温度、反応時間は原料の種類、副生するアルコールの種類によって異なるが、一般にはアルコールが留出する温度で30分～24時間が好ましい。反応系から目的物、すなわち前記一般式 (I) で示される化合物を単離精製する方法は特に限定されず公知の方法が採用できる。

本発明の前記一般式 (I) で示される化合物は高屈折率で比重が小さく、透明性、硬度、耐候性等に優れた樹脂を与える単量体として有用である。

本発明のトリアジン化合物を用いて光学材料とりわけレンズ材料を得る際、前記一般式 (I) で

示される化合物が1官能性であるとき、ラジカル共重合可能な多官能性不飽和単量体と共重合するのが好ましい。該多官能性不飽和単量体の例を挙げると次のとおりである。尚、アクリレート及びメタクリレートを総称して(メタ)アクリレートと記す。エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、チオグリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート；ジビニルベンゼン、2,5-ジビニルピリジン等が挙げられる。高屈折率の重合体を得る観点からその単独重合体の屈折率が1.55以上の多官能性不飽和単量体を用いるのが良好である。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、2,2',6,6'-テトラクロロビスフェノールA、2,2',6,6'-テトラクロロビスフェノールS、2,2',6,6'-テトラプロモビスフェノールA若しくは2,2',6,6'-テトラプロモビスフェノールS等のビスフェノール類のビスβ-メタリルカーボネート、ジアクリレート又はジメタクリレート；

テトラクロロフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル、テトラクロロイソフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル、テトラクロロテレフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル、テトラブロモフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル若しくはテトラブロモテレフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル等のビス β -メタリルカーボネート、ジアクリレート又はジメタクリレート；ジビニルベンゼン、2, 5ジビニルピリジン等が挙げられる。

更に重合体の比重を小さくする観点から上記の多官能性不飽和単量体の中でビスフェノールA若しくはビスフェノールSのビス β -メタリルカーボネート、ジアクリレート又はジメタクリレート；ジビニルベンゼン；2, 5-ジビニルピリジン及びこれらの混合物が特に有用である。

一方、前記の多官能性不飽和単量体と共にラジカル共重合可能な1官能性不飽和単量体を使用してもさしつかえない。1官能性不飽和単量体は、高屈折率の重合体を得る観点からその単独重合体の屈折率が1.55以上の単量体を用いるのが良好

である。

具体的には下記のとおりである。フェニル（メタ）アクリレート、モノクロロフェニル（メタ）アクリレート、ジクロロフェニル（メタ）アクリレート、トリクロロフェニル（メタ）アクリレート、モノブロモフェニル（メタ）アクリレート、ジブロモフェニル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェニル（メタ）アクリレート、モノクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、モノブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、スチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、2-ビニルチオフェン、ビニルナフタレン、

N-ビニルカルバゾール、ベンジル（メタ）アクリレート、エチルビニルベンゼン等が挙げられる。

更に重合体の比重を小さくする観点から上記の1官能性不飽和単量体の中でフェニル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ベンジル（メタ）アクリレート、エチルビニルベンゼン及びこれらの混合物が特に有用である。

本発明において光学材料とりわけレンズ材料を得る際、その単量体の組成比は前記一般式〔I〕で示される化合物が1官能性化合物のときは全単量体中に占める割合が30～90重量%、特に40～80重量%の範囲で使用するのが好ましく、多官能性化合物のときは全単量体中に占める割合が10～100重量%、特に40～100重量%の範囲で使用するのが好ましい。

一方、ラジカル共重合可能な多官能性不飽和単量体の使用量は、前記一般式〔I〕で示される化合物が1官能性化合物のときは、全単量体中に占める割合で10～70重量%、特に20～60重

量%が好ましく、多官能性化合物のときは全単量体中に占める割合で0～90重量%、特に0～60重量%の範囲で好ましい。

更に、ラジカル共重合可能な1官能性不飽和単量体の使用量は、前記一般式〔I〕で示される化合物が1官能性化合物のときは、全単量体中に占める割合で0～40重量%、特に0～20重量%の範囲が好ましく、多官能性化合物のときは全単量体中に占める割合で0～90重量%、特に0～60重量%の範囲が好ましい。

前記一般式〔I〕で示される化合物の使用量が40重量%未満になると本発明の目的である高屈折率な重合体を得られにくい。

一方、多官能性成分の使用量が少ないと、架橋が十分に進まないために耐衝撃性、耐熱性が低下しやすいという傾向がみられる。

前記の単量体組成物を用いて高屈折率樹脂を得る重合方法は、特に限定的でなく、公知の注型重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の使

用、又は紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射或いは両者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガasketまたはスパーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を含む前記の単量体組成物を注入し、空気炉中で硬化させた後、取出せばよい。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド； α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、 α -ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボ

ネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物である。該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記の単量体組成物の組成によって異なり、一概に限定はできないが、一般には、単量体組成物100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で用いるのが好適である。

重合条件のうち、特に温度は得られる高屈折率樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体組成物の種類によって影響を受けるので、一概に限定できないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度をあげて行き、重合終了時に高温で硬化させる所謂テーパー型の2段階重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2～40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

勿論、前記重合に際し、離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、ケイ光染

料、染料、顔料等の各種安定剤、添加剤は必要に応じて選択して使用することが出来る。

さらに、上記の方法で得られる高屈折率樹脂は、その用途に応じて以下のような処理を施すことも出来る。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニア、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

〔効果〕

本発明のトリアジン化合物は高屈折率で比重が小さく、透明性、硬度、耐候性等に優れた樹脂を与える単量体として有用である。該化合物と不飽和単量体との共重合により得られる共重合体である高屈折率樹脂は、有機ガラスとして有用であり、例えば、メガネレンズ、光学機器レンズ等の光学

レンズとして最適であり、プリズム；光ディスク基板；光ファイバー等の用途に好適に使用することができる。

〔実施例〕

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例において得られたトリアジン化合物及び高屈折率樹脂は、下記の試験法によって諸物性を測定した。

(1) 屈折率

アッペの屈折計を用いて20℃における屈折率を測定した。接触液には、プロモナフタリンを使用した。

尚、トリアジン化合物が常温で固体である場合、その屈折率は液状の不飽和単量体に溶解し外挿法により求めた。

(2) 硬度

ロックウェル硬度計を用い、厚さ2mmの試験片についてL-スケールでの値を測定した。

(3) 外 観

目視により測定した。

(4) 耐候性

スガ試験機製ロングライフキセノンフェードメーター (FAC-25AX-HC 型) 中に試料を設置し、100時間キセノン光を露光した後、試料の着色の程度を目視で観察し、ポリスチレンに比べ着色の程度の低いものを○、同等のものを△、高いものを×で評価した。

尚以下の実施例で使用した不飽和単量体は下記の記号で表した。但し〔 〕内は単独重合体の屈折率である。

St: スチレン 1.590

CeSt: クロロスチレン (o 体、m 体の混合物) 1.610

DVB: ジビニルベンゼン 1.615

PhMA: フェニルメタクリレート 1.571

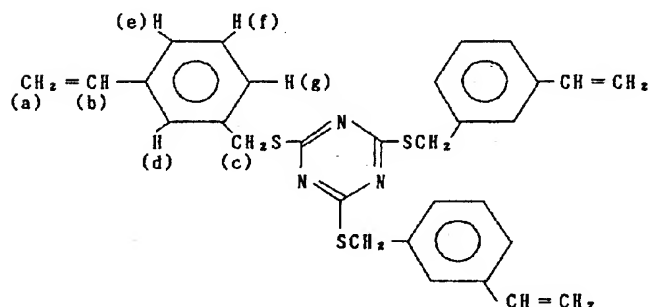
BzMA: ベンジルメタクリレート 1.568

CeBzMA: モノクロロベンジルメタクリレート (o 体 m 体混合物) 1.582

末端の不飽和炭化水素基に基づく吸収を示した。

その元素分析値は C 68.50%、H 5.17%、N 8.00%、S 18.33% であって組成式 $C_{10}H_8N_2S$ に対する計算値 C 68.53%、H 5.18%、N 7.99%、S 18.30% に良く一致した。

また ^1H-NMR (JOEL 社 JNM-PMX60SI NMR-スペクトロメーター (δ, ppm; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) の測定結果を第2図に示した。その解析結果を示すと次の通りである。



実施例 1

2, 4, 6-トリリス (m-エチニルベンジルチオ)-
-トリアジンの製造

S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール 17.7 g (0.1 mol) を N, N'-ジメチルホルムアミド 150 ml に溶解し、m-クロロメチルスチレン 47.3 g (0.31 mol) を加え水浴中に設置した。次いで炭酸カリウム 42.8 g (0.31 mol) を徐々に添加した。1時間攪拌した後、該反応混合物を水 300 ml にあけた。300 ml のクロロホルムで抽出した後、クロロホルム層を 2N-塩酸 50 ml で1回洗浄し、次いで、水 50 ml で2回洗浄した。クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを減圧下で留去した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製し、無色粘稠液体 28.5 g を得た。

このものの赤外スペクトル (島津製作所製 IR-スペクトロホトメーター IR-440 使用) を測定した結果は第1図に示すとおりであり、3150~2800 cm^{-1} に C-H 結合に基づく吸収、1630 cm^{-1} に

すなわち、4.2 ppm にプロトン 2 個分に相当する一重線が認められベンジル基のメチレン(c)によるものと帰属できる。5.0~5.8 ppm にプロトン 2 個分に相当する四重線が認められエチニル基のメチレン(a)によるものと帰属できる。又、6.4~7.0 ppm にプロトン 1 個分に相当する四重線が認められエチニル基のメチン(b)によるものと帰属できる。7.0~7.5 ppm にプロトン 4 個分に相当する多重線が認められフェニル基に置換したプロトン(d)、(e)、(f)、(g)によるものと帰属できる。

上記の結果から生成物 2, 4, 6-トリリス (m-エチニルベンジルチオ)-トリアジンであることが明らかになった。

収率は S'-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールに対して 54.3% (0.0543 mol) であった。

更に屈折率を外挿法により求めたところ n_D^{20} 1.653 であった。

実施例 2

2, 4, 6-トリリス (メタクリロイルチオ) -トリアジンの製造

S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール17.7 g (0.1 mol) をクロロホルム 150 ml、ピリジン 26.1 g (0.33 mol) を加え、氷水中に設置した。次いでメタクリル酸クロライド 34.5 g (0.33 mol) を徐々に添加した。1時間攪拌した後、室温にもどし、更に1時間攪拌した。該反応混合物を水 200 ml にあけ、クロロホルム 150 ml を加えた。クロロホルム層を 2N-水酸化ナトリウム水溶液 50 ml で1回洗浄し、次いで、水 50 ml で2回洗浄した。クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを減圧下で留去した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーによって精製し、無色粘稠液体 16.2 g を得た。

このものの赤外スペクトルを測定したところ、 $3150 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に C-H 結合に基づく吸収、 1670 cm^{-1} に強いカルボニル基に基づく吸収、 1640 cm^{-1} に末端の不飽和炭化水素基に基

づく吸収が認められた。

その元素分析値は C 47.25%、H 3.97%、N 11.03%、S 25.22% であって組成式 $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ に対する計算値 C 47.23%、H 3.96%、N 11.01%、S 25.22% に良く一致した。

また $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm ; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) の測定をしたところ 1.9 ppm にプロトン 3 個分に相当する結合定数 2 H: の二重線が認められ、メタクリロイル基のメチル基によるものと帰属できる。

5.6 ~ 6.1 ppm にプロトン 2 個分に相当する 2 本の多重線が認められ、メタクリロイル基のメチレンによるものと帰属できる。

上記の結果から生成物が 2, 4, 6-トリリス (メタクリロイルチオ) -トリアジンであることが明らかになった。

収率は S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールに対して 42.5% (0.0425 mol) であった。

更に屈折率を外挿法により求めたところ n_D^{20}

1.623 であった。

実施例 3

2, 4, 6-トリリス (p-エチニルベンジルチオ) -トリアジンの製造

2, 4, 6-トリプロモトリアジン 31.8 g (0.1 mol) を N, N'-ジメチルアセトアミド 150 ml に溶解し、p-メルカプトメチルスチレン 46.5 g (0.31 mol) と重合禁止剤として t-ブチルカタコール 1.0 g を加えた。還流させて、3時間反応させた後、該反応混合物を水 300 ml にあけた。300 ml のクロロホルムで抽出した後、クロロホルム層を 2N-水酸化ナトリウム水溶液 50 ml で1回洗浄し、次いで水 50 ml で2回洗浄した。

クロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを減圧下で留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、無色固体 14.3 g を得た。

このものの赤外スペクトルを測定したところ、

$3150 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ に C-H 結合に基づく吸収、 1640 cm^{-1} に末端の不飽和炭化水素基に基づく吸収を示した。

その元素分析値は C 68.51%、H 5.15%、N 8.01%、S 18.33% であって組成式 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_3\text{S}$ に対する計算値 C 68.53%、H 5.18%、N 7.99%、S 18.30% に良く一致した。

また $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm ; テトラメチルシラン基準、重クロロホルム溶媒) の測定をしたところ、4.3 ppm にプロトン 2 個分に相当する一重線が認められベンジル基のメチレン鎖によるものと帰属できる。5.0 ~ 5.8 ppm にプロトン 2 個分に相当する四重線が認められエチニル基のメチレンによるものと帰属できる。又 6.4 ~ 7.0 ppm にプロトン 1 個分に相当する四重線が認められエチニル基のメチンによるものと帰属できる。7.2 ppm にプロトン 4 個分に相当する一重線が認められフェニル基に置換したプロトンによるものと帰属できる。



上記の結果から生成物 2, 4, 6-トリス (p-エテニルベンジルチオ) -トリアジンであることが明らかになった。

収率は 2, 4, 6-トリプロモトリアジンに対して 27.2% (0.0272 mol) であった。

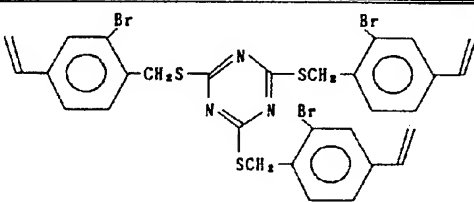
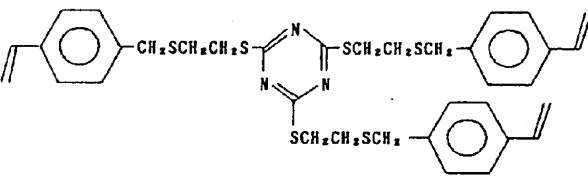
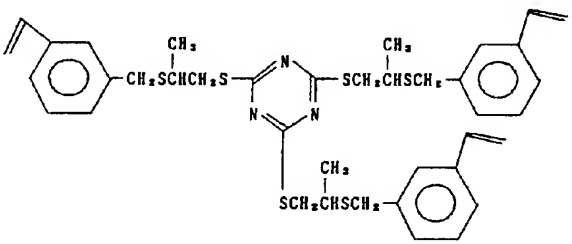
更に屈折率を外挿法により求めたところ n_D^{20} 1.655 であった。

実施例 4

実施例 1～3 において詳細に記述したのと同様な方法により、第 1 表に記載したトリアジン化合物を合成した。尚第 1 表には合成したトリアジン化合物の性状、元素分析結果及び屈折率も併せて記した。

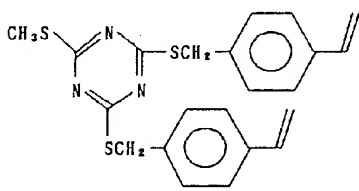
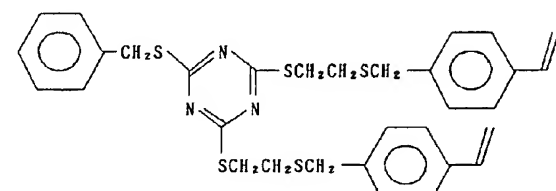
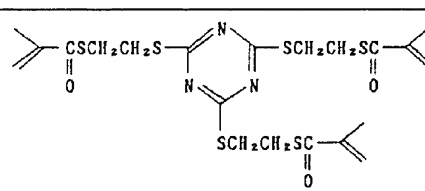
尚 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ を 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ を  と略す。

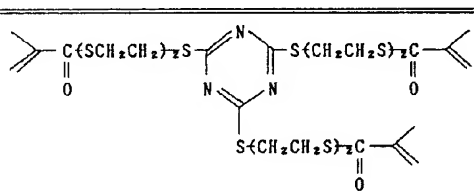
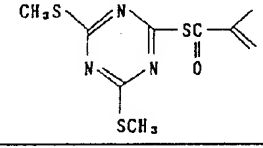
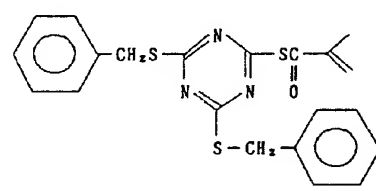
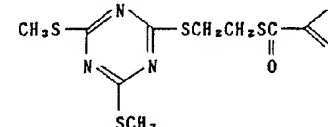
第 1 表

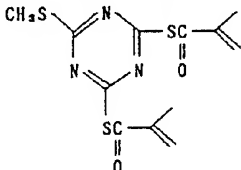
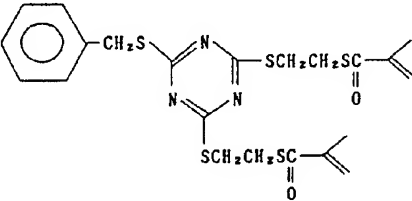
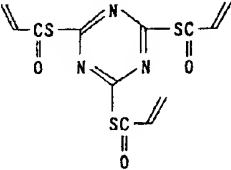
No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
1		無色固体	47.25 47.26	3.18 3.17	5.54 5.51	12.63 12.62	1.664 1.677
2		無色固体	61.20 61.23	5.53 5.57	5.98 5.95	27.29 27.25	1.644 1.659
3		無色粘稠 液体	62.60 62.61	6.06 6.06	5.62 5.62	25.72 25.71	1.632 1.648

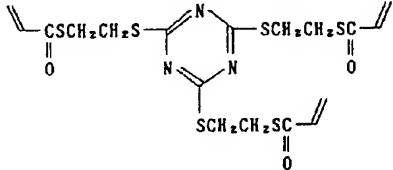
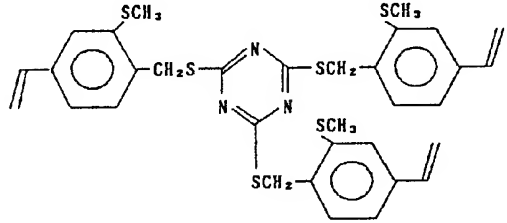
No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
4		無色固体	56.92	5.81	4.72	32.55	1.639
			56.91	5.80	4.74	32.55	1.654
5		無色固体	67.09	4.31	8.70	19.90	1.655
			67.08	4.35	8.69	19.88	1.669
6		無色粘稠 液体	59.67	5.03	6.30	29.00	1.645
			59.69	5.01	6.33	28.97	1.660

No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
7		無色粘稠 液体	52.33	4.71	13.05	29.91	1.668
			52.31	4.70	13.07	29.92	1.681
8		無色粘稠 液体	65.93	4.88	8.84	20.35	1.651
			65.93	4.89	8.87	20.31	1.666
9		無色粘稠 液体	50.37	5.02	11.03	33.58	1.658
			50.36	5.02	11.01	33.61	1.672

No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
10		無色粘稠 液体	62.39	4.99	9.90	27.72	1.659
			62.38	4.99	9.92	22.71	1.672
11		無色粘稠 液体	61.99	5.34	6.79	25.88	1.644
			61.99	5.37	6.78	25.86	1.660
12		無色粘稠 液体	44.90	4.82	7.49	32.26	1.625
			44.89	4.84	7.48	34.24	1.639

No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
13		無色粘稠 液体	43.71	5.32	5.64	38.85	1.626
			43.69	5.30	5.66	38.88	1.638
14		無色粘稠 液体	39.52	4.07	15.36	35.22	1.658
			39.54	4.06	15.37	35.19	1.672
15		無色粘稠 液体	59.27	4.51	9.85	22.62	1.643
			59.26	4.50	9.87	22.60	1.658
16		無色粘稠 液体	39.60	4.51	12.63	38.47	1.649
			39.61	4.53	12.60	38.46	1.664

No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
17		無色粘稠 液体	44.01	4.01	12.81	29.40	1.639
			44.02	4.00	12.83	29.38	1.654
18		無色粘稠 液体	50.47	4.80	8.03	30.61	1.631
			50.45	4.81	8.02	30.61	1.647
19		無色粘稠 液体	42.46	2.69	12.36	28.35	1.637
			42.46	2.67	12.38	28.34	1.652

No.	トリアジン化合物	性状	元素分析値 実験値 (欄上部の値) 理論値 (欄下部の値)				屈折率 (n_D^{20})
			C	H	N	S	
20		無色粘稠 液体	41.59	4.08	8.09	37.02	1.639
			41.59	4.07	8.08	37.01	1.645
21		無色固体	59.68	5.00	6.32	29.00	1.658
			59.69	5.01	6.33	28.97	1.671

実施例 5

実施例 1 で合成した 2, 4, 6-トリス (m-エチニルベンジルチオ) -トリアジン 60 重量部と不飽和単量体としてスチレン 40 重量部の混合物 100 重量部に対してラジカル重合開始剤としてレーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート 1 重量部を添加しよく混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体とから成るガasketで構成された鑄型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は、空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げて行き、90℃に2時間保持した。重合終了後、鑄型を空気炉から取出し、放冷後、重合体を鑄型のガラスからとりはずした。

得られた重合体は無色透明であり、屈折率 1.640、比重 1.17、硬度 114、であり、耐候性も 0 であった。

実施例 6

実施例 2 で合成した 2, 4, 6-トリス (メタクリロイルチオ) -トリアジンを 60 重量部と不

飽和単量体としてスチレン 40 重量部の混合物を用いた以外実施例 5 と同様に実施した。

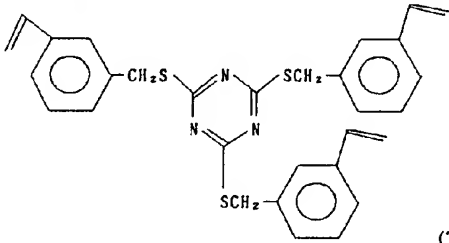
得られた重合体は無色透明であり、屈折率 1.618、比重 1.23、硬度 118 であり耐候性も 0 であった。

実施例 7

実施例 1 で合成した 2, 4, 6-トリス (m-エチニルベンジルチオ) -トリアジン及び第 2 表に示す不飽和単量体から成る混合物を用いた以外、実施例 5 と全く同様に実施した。

得られた重合体の物性を測定して第 2 表に示した。

第 2 表

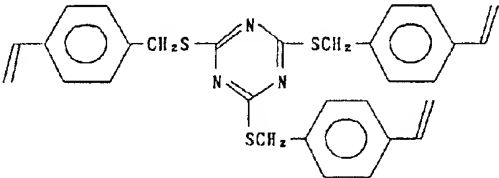
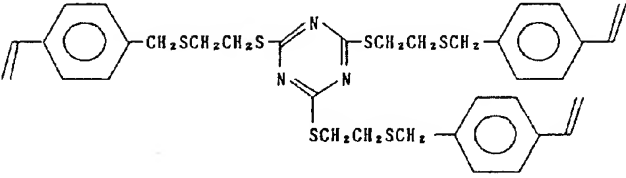
No	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	比 重	硬 度	外 観	耐候性
	トリアジン化合物	不飽和単量体					
1	 (70)	St (30)	1.649	1.19	113	無色透明	○
2	" (40)	" (60)	1.624	1.13	116	"	○
3	" (60)	CeSt (40)	1.648	1.21	110	"	○
4	" (60)	DVB (40)	1.650	1.18	117	"	○
5	" (60)	PhMA (40)	1.633	1.23	107	"	○
6	" (60)	BzMA (40)	1.632	1.21	105	"	○
7	" (50)	CeBzMA (40)	1.628	1.26	103	"	○

実施例 8

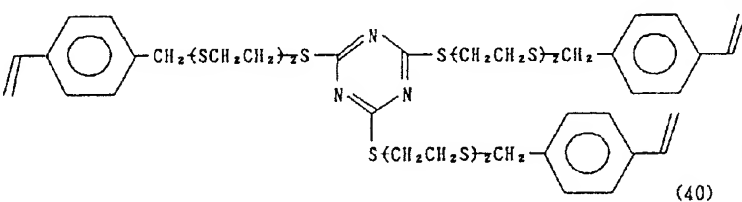
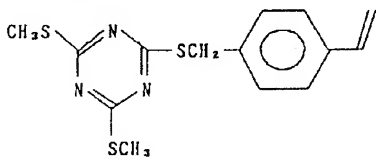
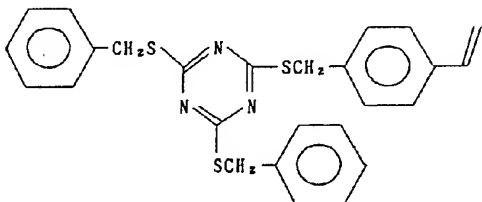
第3表に示すトリアジン化合物及び不飽和単量体から成る混合物を用いた以外、実施例5と全く同様に実施した。

得られた重合体の物性を測定して第3表に示した。

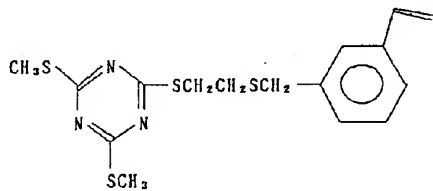
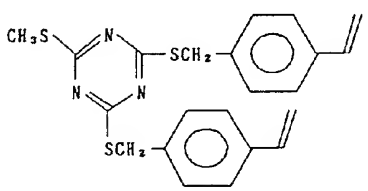
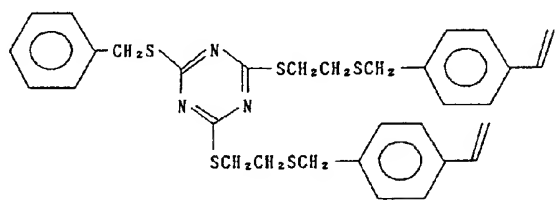
第 3 表

No.	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	比重	硬度	外 観	耐候性
	トリアジン化合物	不飽和単量体					
1	 (60)	St (40)	1.642	1.17	114	無色透明	○
2	" (50)	BZMA (50)	1.622	1.21	104	"	○
3	" (40)	ClSt (60)	1.636	1.20	110	"	○
4	" (50)	PhMA (50)	1.624	1.22	106	"	○
5	 (50)	St (50)	1.628	1.16	114	"	○

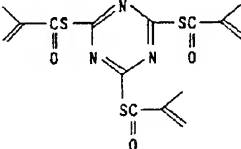
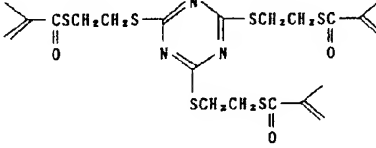
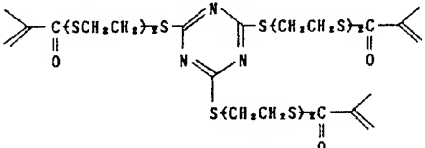
第3表 (続き)

No.	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	比重	硬度	外 観	耐候性
	トリアジン化合物	不飽和単量体					
6	 (40)	St (60)	1.618	1.14	114	無色透明	○
7	 (50)	DVB (50)	1.650	1.22	110	"	○
8	 (40)	DVB (60)	1.636	1.14	113	"	○

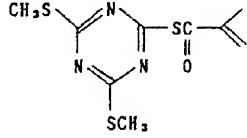
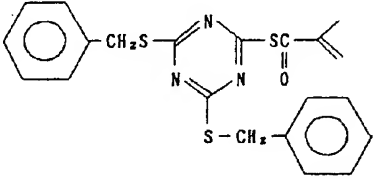
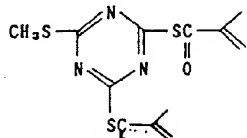
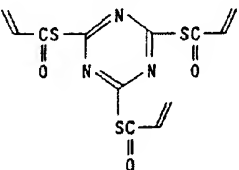
第3表 (続き)

No.	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	比重	硬度	外 観	耐候性
	トリアジン化合物	不飽和単量体					
9	 (40)	DVB (60)	1.641	1.15	113	無色透明	○
10	 (40)	St (60)	1.626	1.13	114	"	○
11	 (40)	St (60)	1.620	1.13	113	"	○

第3表 (続き)

No.	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	比重	硬度	外 観	耐候性
	トリアジン化合物	不飽和単量体					
12	 (50)	CLSt (50)	1.624	1.26	113	無色透明	○
13	" (60)	DVB (40)	1.628	1.24	121	"	○
14	" (60)	BzMA (40)	1.609	1.27	109	"	○
15	 (70)	St (30)	1.624	1.27	116	"	○
16	" (60)	CLSt (40)	1.627	1.28	112	"	○
17	 (50)	St (50)	1.615	1.21	116	"	○

第3表 (続き)

No.	単量体組成 () の値は重量部		屈折率 n_D^{20}	比重	硬度	外 観	耐候性
	トリアジン化合物	不飽和単量体					
18	 (60)	DVB (40)	1.648	1.26	114	無色透明	○
19	 (50)	DVB (40)	1.636	1.22	115	"	○
20	 (50)	St (50)	1.621	1.21	115	"	○
21	 (60)	St (40)	1.625	1.24	119	"	○

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた本発明の化合物の赤外吸収スペクトルであり、第2図は実施例1で得られた本発明の化合物の¹H-核磁気共鳴スペクトルである。

特許出願人
徳山曹達株式会社

図 1

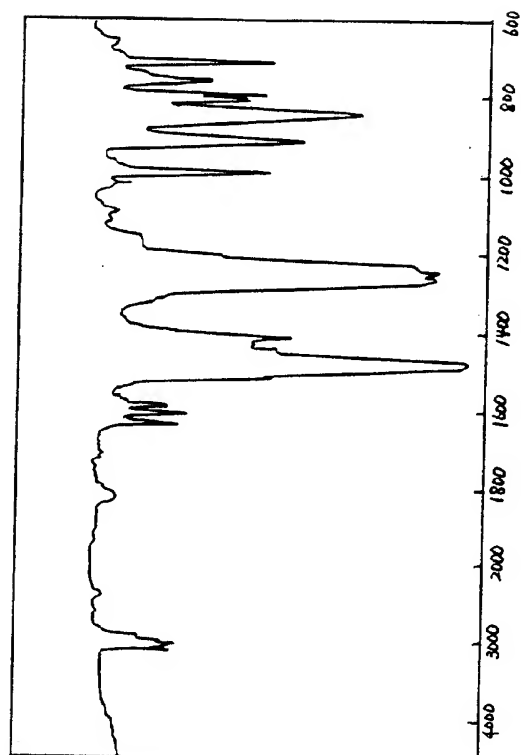


図 2

